

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017623

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl. C08F220/04
C08F220/64
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 08-195409

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.07.1996

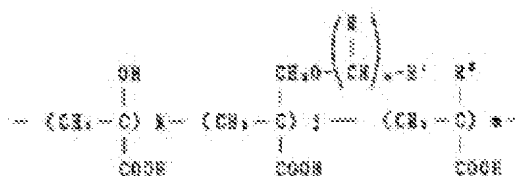
(72)Inventor : URANO FUMIYOSHI
ONO KEIJI
MORI YASUYOSHI

(54) NEW WATER-SOLUBLE POLYMER, ANTIREFLECTION FILM MATERIAL CONTAINING THE SAME, AND METHOD FOR FORMING PATTERN BY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-soluble polymer which can form a good rectangular pattern without causing any decrease in the thickness of unexposed parts when jointly used with a chemically amplifying resist material, can reduce the influence of standing waves, and is useful as a water-soluble antireflection film material by selecting a specific polymer.

SOLUTION: This polymer is represented by the formula [wherein R1 and R are each H, F, or a (fluoro)alkyl provided at least one of them is a fluoroalkyl; n is 1-3; R2 is H, a (fluoro)alkyl, or hydroxyalkyl; k and j are each a natural number; m is 0 or k; $0.05 \leq j/(k+j+m) \leq 0.7$; and $0 \leq m/(k+j+m) \leq 0.7$] and pref. has a wt.-average mol.wt. of 1,000-30,000. A resist film formed by applying a resist material to a substrate is coated with an antireflection film material contg. the above-mentioned polymer to be covered with an antireflection film, is then exposed to a radiation through a pattern formation mask, is heated, if necessary, and is developed with a developing soln., thus forming a desired pattern.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17623

(43)公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/04 220/64	M L R	7824-4 J	C 0 8 F 220/04 220/64	M L R
G 0 3 F 7/004	5 0 6		G 0 3 F 7/004	5 0 6
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 4 5 7 5
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 16 頁)				

(21)出願番号 特願平8-195409

(22)出願日 平成8年(1996) 7月5日

(71)出願人 000252300

和光純薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

(72)発明者 浦野 文良

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業
株式会社東京研究所内

(72)発明者 大野 桂二

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業
株式会社東京研究所内

(72)発明者 森 康嘉

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業
株式会社東京研究所内

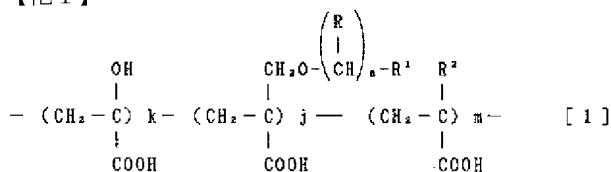
(54)【発明の名称】 新規水溶性ポリマー、これを用いた反射防止膜材料及びこれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 化学増幅型レジスト材料と併用することにより、未露光部の膜減りがない、矩形の良好なレジストパターン形状を形成し得、定在波の影響を低減し、PEDや感度のバラツキを生じない等化学増幅型レジスト材料の欠点を克服し、更に、現像時にレジストと共に除去することができ、且つ素子製造装置類も傷めない実用的な水溶性の反射防止膜材料とこれに用いる水溶性ポリマー並びに該反射防止膜材料を用いたパターン形成方法の提供。

【解決手段】 一般式〔1〕

【化1】



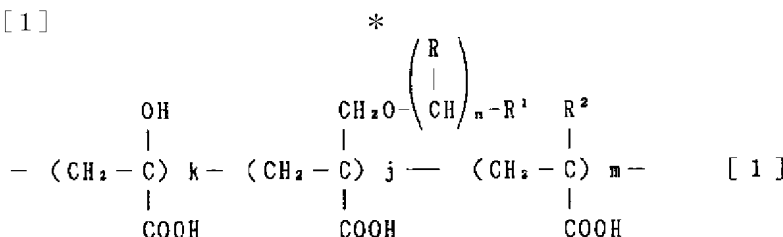
〔式中、 R^1 及び n 個の R は夫々独立して水素原子、フッ素原子、アルキル基又は含フッ素アルキル基を表し

(但し、 R^1 及び n 個の R の内、少なくとも一つは含フッ素アルキル基を表す。)、 n は1～3の整数を表し、 R^2 は水素原子、アルキル基、含フッ素アルキル基又はヒドロキシアルキル基を表し、 k 及び j は夫々独立して自然数を表し、 m は0又は自然数を表す(但し、 $0.05 \leq j / (k + j + m) \leq 0.7$ であり、且つ $0 \leq m / (k + j + m) \leq 0.7$ である。))。〕で示されるポリマー、及び該ポリマーを含んで成る反射防止膜材料、並びにこれを用いたパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕

* 【化1】



〔式中、 R^1 及び n 個の R は夫々独立して水素原子、フッ素原子、アルキル基又は含フッ素アルキル基を表し（但し、 R^1 及び n 個の R の内、少なくとも一つは含フッ素アルキル基を表す。）、 n は 1 ～ 3 の整数を表し、 R^2 は水素原子、アルキル基、含フッ素アルキル基又はヒドロキシアルキル基を表し、 k 及び j は夫々独立して自然数を表し、 m は 0 又は自然数を表す（但し、 $0.05 \leq j / (k + j + m) \leq 0.7$ であり、且つ $0 \leq m / (k + j + m) \leq 0.7$ である。）。〕で示されるポリマー。

【請求項2】 重量平均分子量が1,000～30,000である請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 一般式〔1〕に於いて、 $0.1 \leq j / (k + j + m) \leq 0.5$ であり、且つ $0 \leq m / (k + j + m) \leq 0.5$ である請求項1又は2に記載のポリマー。

【請求項4】 請求項1に記載の一般式〔1〕で示されるポリマーを含んで成る反射防止膜材料。

【請求項5】 基板上にレジストパターンを形成する方法であって、（1）基板上にレジスト材料を塗布した後、加熱してレジスト膜を形成する工程と、（2）該レジスト膜上に請求項3に記載の反射防止膜材料を塗布し、成膜する工程と、（3）パターンを形成するマスクを介して放射線を照射し、必要に応じて加熱する工程と、（4）現像液を用いて現像し、所望のパターンを形成させる工程、とを含んで成るパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用発明】本発明は、特に半導体素子製造のリソグラフィ工程において、レジスト膜内での多重干渉の影響を低減する目的で使用される反射防止膜材料として有用な水溶性ポリマーと、これを含んで成る反射防止膜材料、及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の半導体デバイス素子等の高密度集積化に伴い、微細加工の分野ではリソグラフィ工程の加工サイズは微細化されてきており、それに伴って露光装置のエネルギー源は益々短波長化し、例えばKrFエキシマレーザ光（248.4nm）、ArFエキシマレーザ光（193nm）等の遠紫外線光や電子線、シンクロトロン等の荷電粒子線を使用する方法が提案され、一部実用化に向けて検討されている。これ等の放射線を使用する場合、照射エネルギー量に限界があり、高感度化が要求されている。その対応策として放射線照射により発生した酸を媒

体とする化学増幅型レジスト材料が提案され〔例えばH.

Ito 等、Polym. Eng. Sci., 23, 1012(1983年)等〕、その後多数の報告がなされている〔例えば特開平2-209977号公報、特開平2-19847号公報、特開平3-206458号公報、特開平4-211258号公報（米国特許第5350660号明細書）、特開平5-249682号公報（米国特許第5468589号明細書）等〕。これ等化学増幅型レジスト材料は、その高感度化達成には放射線照射により発生した酸が極めて重要な役割を演じているが、その一方で、リソグラフィ工程での塩基性物質や水分等の雰囲気で酸が失活し易く、その結果、レジストパターンがT字型の形状（T-Shape形状）になったり、感度変化が起こったり、また、露光から加熱処理迄の間の時間経過と共に寸法変動が発生する（Post Exposure Delay：以下、PEDと略称する。）、という大きな問題点を持ち合わせている。また、短波長且つ単一波長の使用及び光透過性の高い化学増幅型レジスト材料の使用に起因して放射線照射時に、レジスト膜への入射放射線とレジスト膜の上下界面で反射した放射線とがレジスト膜内で互いに干渉し合って発生する定在波の影響（多重干渉の影響とも云い、露光量が一定でもレジスト膜厚が変動するとレジスト膜内での放射線相互の干渉により実効露光量が変動し、レジストパターンの形成に悪影響を及ぼす現象）を抑制出来ず、例えば基板に段差がある場合には塗布膜厚の差が生じるため、膜厚差により実効露光量が変化してパターン寸法が変動したり、レジストパターンの寸法精度が低下する等の問題点を抱えている。

【0003】これ等化学増幅型レジスト材料が抱えている問題に対して、レジスト膜の表層を反射防止膜で被覆する方法が提唱され、多くの報告がされている。例えば、特開平3-222409号公報ではポリビニルアルコール等の水溶性樹脂膜が提案されている。また、特開平7-295210号公報では4級アンモニウム化合物を使用した材料が報告されている。しかしながら、これ等の材料は何れもレジスト膜を塩基性物質や水分等の雰囲気から保護する効果はあるが定在波の影響を抑制するのは難しい。

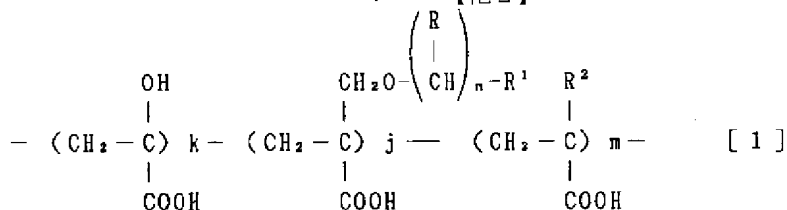
【0004】定在波の影響を抑制するには、レジスト膜界面での反射を抑制する事が有効であり、この反射防止効果は反射防止膜の屈折率と膜厚とに依存する。理想的な反射防止膜の屈折率は \sqrt{n} （ n はレジスト膜の屈折率を表す。）であり、膜厚は $\lambda / 4m$ （ λ は放射線の波長、 m は反射防止膜の屈折率を夫々表す。）の奇数倍が

理想的と云われている。例えばレジスト膜の屈折率が約1.66の場合、反射防止膜の屈折率は1.28～1.29が理想的である。この屈折率は、例えば特開昭62-62520号公報に記載されている様なパーフルオロアルキルポリエーテル等のフッ素系化合物を使用する事で達成出来る。しかしながら、この材料は現像前にフレオン（クロロフルオロカーボン化合物）で除去処理が必要であり、また、高価である等の問題があり実用性に乏しい。

【0005】このような問題点を解決するため、フッ素原子を含有する化合物を構成成分とする種々の反射防止膜材料が報告されている。特開平5-188598号公報、特開平6-148896号公報、特開平6-273926号公報及び特開平7-160002号公報ではポリビニルアルコール、ポリアクリル酸又はポリビニルピロリドン等の水溶性ポリマーと含フッ素アルキルカルボン酸や含フッ素アルキルスルホン酸又はそれ等の塩類を構成成分とする材料が報告されている。しかしながら、これ等の材料を用いた場合は含フッ素アルキルカルボン酸や含フッ素アルキルスルホン酸又はその塩類を使用していることに起因して酸性度が強過ぎて現像後のレジストパターン表層部が丸くなりエッチング工程で問題になる、未露光部の表層も化学増幅反応して膜減りする、又、酸成分の影響で素子製造装置類が傷んで錆等が発生して製品不良を引き起こす等の問題を抱えている。

【0006】また、特開平6-110199号公報及び特開平7-234514号公報ではエステル部分にフルオロアルキル基を有するモノマー単位とカルボキシル基又はスルホン酸基を有するモノマー単位とから構成される材料を開示している。これ等の材料もスルホン酸基を有するものは酸性度が強過ぎて現像後のレジストパターン表層部が丸くなるし、又、スルホン酸基やフルオロアルキルエステル基に起因して未露光部の表層も化学増幅反応して膜減りしたり、素子製造装置類が傷んで製品不良を引き起こす等の問題点を有している。

*



【0012】〔式中、R¹及びn個のRは夫々独立して水素原子、フッ素原子、アルキル基又は含フッ素アルキル基を表し（但し、R¹及びn個のRの内、少なくとも一つは含フッ素アルキル基を表す。）、nは1～3の整数を表し、R²は水素原子、アルキル基、含フッ素アルキル基又はヒドロキシアルキル基を表し、k及びjは夫々独立して自然数を表し、mは0又は自然数を表す（但し、0.05 ≤ j / (k + j + m) ≤ 0.7であり、且つ 0 ≤ m / (k + j + m) ≤ 0.7である。）〕で示されるポリマー、の発明である。

*【0007】更に、特開平7-181685号公報及び特開平7-253674号公報にはフッ素化アルキルポリエーテル化合物又はフッ素系樹脂を使用した材料が開示されている。これ等の材料は現像時に通常のアルカリ水溶液に溶解しないため、トルエン、キシレン或いはフレオン等有機溶剤で除去した後、現像するという複雑な操作を必要とするために実用的ではない。

【0008】この様にこれまでに報告されている反射防止膜材料を使用して化学増幅型レジスト膜上に被膜し、レジスト膜にパターン形成する場合、共通して塩基性物質や水分等の雰囲気の影響は抑制出来るが、非フッ素系材料では定在波の影響は抑制されず、水溶性のフッ素系化合物を使用しても酸性が強過ぎるためにパターン表層が丸くなってエッチングでの問題が生じ、未露光部の膜減りが大きかったり、装置類が傷んで製品不良を引き起こす。又、非水溶性のフッ素系化合物では現像前の処理が必要等操作が煩雑である等の問題がある。従って、これ等問題点を改善した実用的な水溶性の反射防止膜材料が渴望されている現状にある。

20 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、化学増幅型レジスト材料と併用することにより、未露光部の膜減りがない、矩形の良好なレジストパターン形状を形成し得、定在波の影響を低減し、PEDや感度のバラツキを生じない等化学増幅型レジスト材料の欠点を克服し、更に、現像時にレジストと共に除去することができ、且つ素子製造装置類も傷めない実用的な水溶性の反射防止膜材料とこれに用いる水溶性ポリマー並びに該反射防止膜材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

30

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式〔1〕

【0011】

〔化2〕

【0013】また、本発明は、上記記載の一般式〔1〕で示されるポリマーを含んで成る反射防止膜材料、の発明である。

【0014】更に、本発明は、基板上にレジストパターンを形成する方法であって、（1）基板上にレジスト材料を塗布した後、加熱してレジスト膜を形成する工程と、（2）該レジスト膜上に請求項3に記載の反射防止膜材料を塗布し、成膜する工程と、（3）パターンを形成するマスクを介して放射線を照射し、必要に応じて加熱する工程と、（4）現像液を用いて現像し、所望のパ

50

ターンを形成させる工程、とを含んで成るパターン形成方法、の発明である。

【0015】即ち、本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、上記一般式〔1〕で示されるポリマーが水溶液として適度な酸性度を有し、分子内にフッ素原子を含有することに起因して定在波の影響を低減出来るため、水溶性の表面反射防止膜材料としての該目的を達成し得る事を見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】一般式〔1〕に於いて、 R^2 で示されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも何れにても良く、低級アルキル基、例えば炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。含フッ素アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されたものをいい、全ての水素原子がフッ素原子で置換されているものを含む。これら含フッ素アルキル基の具体例としては、例えばフルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロプロピル基、フルオロブチル基、フルオロペンチル基、フルオロヘキシル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、ジフルオロプロピル基、ジフルオロブチル基、ジフルオロペンチル基、ジフルオロヘキシル基、トリフルオロメチル基、**2,2,2**-トリフルオロエチル基、**3,3,3**-トリフルオロプロピル基、トリフルオロブチル基、トリフルオロペンチル基、トリフルオロヘキシル基、**1,1,2,2,2**-ペンタフルオロエチル基、**2,2,3,3,3**-ペンタフルオロプロピル基、**3,3,4,4,4**-ペンタフルオロブチル基、**4,4,5,5,5**-ペンタフルオロペンチル基、**5,5,6,6,6**-ペンタフルオロヘキシル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*sec*-ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロイソペンチル基、**2**-パーフルオロ-*tert*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基、パーフルオロイソヘキシル基等が挙げられ、なかでもアルキル基の水素原子が全てフッ素置換されたパーフルオロアルキル基が特に好ましく挙げられる。

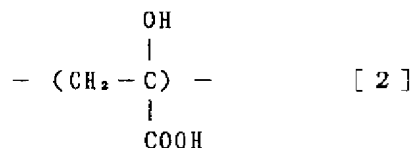
【0017】一般式〔1〕に於いて、 R^1 及び R で示される含フッ素アルキル基のアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも何れにても良く、低級アルキル基、例えば炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペン

チル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられ、含フッ素アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されたものをいい、全ての水素原子がフッ素原子で置換されているものを含む。これら含フッ素アルキル基の具体例としては、例えばフルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロプロピル基、フルオロブチル基、フルオロペンチル基、フルオロヘキシル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、ジフルオロプロピル基、ジフルオロブチル基、ジフルオロペンチル基、ジフルオロヘキシル基、トリフルオロメチル基、**2,2,2**-トリフルオロエチル基、**3,3,3**-トリフルオロプロピル基、トリフルオロブチル基、トリフルオロペンチル基、トリフルオロヘキシル基、**1,1,2,2,2**-ペンタフルオロエチル基、**2,2,3,3,3**-ペンタフルオロプロピル基、**3,3,4,4,4**-ペンタフルオロブチル基、**4,4,5,5,5**-ペンタフルオロペンチル基、**5,5,6,6,6**-ペンタフルオロヘキシル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*sec*-ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロイソペンチル基、**2**-パーフルオロ-*tert*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基、パーフルオロイソヘキシル基等が挙げられ、なかでもアルキル基の水素原子が全てフッ素置換されたパーフルオロアルキル基が特に好ましく挙げられる。

【0018】本発明の上記一般式〔1〕で示されるポリマーは、水溶性を高める一般式〔2〕

【0019】

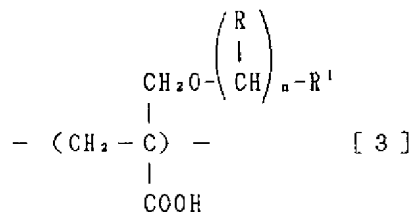
【化3】



【0020】で示される α -ヒドロキシアクリル酸モノマー単位と、反射防止膜の屈折率を理想の値に近づける目的で使用する一般式〔3〕

【0021】

【化4】



【0022】（式中、 R 、 R^1 及び n は前記に同じ。）で示されるモノマー単位と、酸性度を制御したり、水溶性を向上する目的で必要に応じて使用される一般式

〔4〕

【0023】

10

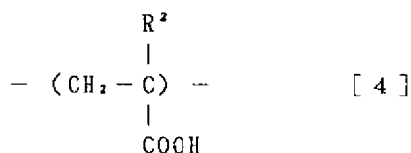
20

30

40

50

【化5】



【0024】（式中、 R^2 は前記に同じ。）で示されるモノマー単位、とから構成される。

【００２５】本発明のポリマーは、水酸基及びカルボキシル基が多く含まれている事に起因して水溶性が高い。また、酸性基は弱酸のカルボン酸に由来するもののみであるにも拘わらず、塩基性物質の影響を抑制するために反射防止膜に要求される酸性度も十分である。又、本発明のポリマーの酸性基は弱酸のカルボン酸に由来するもののみであるため、従来の、スルホン酸や含フッ素アルキルカルボン酸の如き強酸に由来する酸性基を有する反射防止膜材料を使用した場合のようなレジストとの界面で引き起こす未露光部の化学増幅作用によるパターン形状不良（レジスト膜表層の丸み）や未露光部の膜減り等の問題は殆ど生じない。

【0026】一般式〔3〕で示されるモノマー単位は、含フッ素アルキルオキシメチルオレフィンカルボン酸から誘導されるものであるが、これ等のモノマーの具体例としては、例えば α -トリフルオロメチルオキシメチルアクリル酸、 α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸、 α -パーフルオロエチルオキシメチルアクリル酸、 α -3,3,3-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸、 α -パーフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸、 α -ヘキサフルオロイソプロピルオキシメチルアクリル酸、 α -2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸、 α -3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチルオキシメチルアクリル酸、 α - α -4,4,4-トリフルオロブチルオキシメチルアクリル酸、 α -パーフルオロブチルオキシメチルアクリル酸等が挙げられる。尚、これらモノマーは、例えばナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等、塩の形になっているものであっても良い。

【0027】一般式〔4〕で示されるモノマー単位は、オレフィンカルボン酸、アルキルオレフィンカルボン酸、含フッ素アルキルオレフィンカルボン酸等から誘導されるものであるが、これ等のモノマーの具体例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸、 α -エチルアクリル酸、 α -2,2,2-トリフルオロエチルアクリル酸等が挙げられる。尚、これらモノマーは、例えばナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等、塩の形になっているものであっても良い。

【0028】上記一般式〔3〕で示されるモノマー単位が一般式〔1〕で示されるポリマー中に占める構成比率

8

としては、これをレジストの反射防止膜材料として使用する場合を考えると、ポリマーの水溶性を保ったまま定在波の影響を抑制し得る5～70モル%の範囲（即ち、一般式〔1〕に於いて、 $0.05 \leq j / (k + j + m) \leq 0.7$ 。）が好ましく、10～50モル%（即ち、 $0.1 \leq j / (k + j + m) \leq 0.5$ 。）の範囲がより好ましい。また、上記一般式〔4〕で示されるモノマー単位が一般式〔1〕で示されるポリマー中に占める構成比率としては、ポリマーの水溶性を向上させ、且つ適度な酸性度を確保出来るよう通常0～70モル%の範囲（即ち、一般式〔1〕に於いて、 $0 \leq m / (k + j + m) \leq 0.7$ 。）から適宜選択されるが、0～50モル%の範囲（即ち、 $0 \leq m / (k + j + m) \leq 0.5$ である）がより好ましい。

【0029】本発明の一般式〔1〕で示されるポリマーの具体例としては、例えばポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -トリフルオロメチルオキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -トリフルオロメチルオキシメチルアクリル酸／ α -ヒドロキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -トリフルオロメチルオキシメチルアクリル酸／メタクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -トリフルオロメチルオキシメチルアクリル酸／ α -トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸／ α -ヒドロキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸／ α -トリフルオロメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸／メタクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸／アクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -パーフルオロエチルオキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -パーフルオロエチルオキシメチルアクリル酸／ α -ヒドロキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -パーフルオロエチルオキシメチルアクリル酸／ α -トリフルオロメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -パーフルオロエチルオキシメチルアクリル酸／メタクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -パーフルオロエチルオキシメチルアクリル酸／アクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -3,3,3-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -3,3,3-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸／ α -ヒドロキシメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -3,3,3-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸／ α -トリフルオロメチルアクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -3,3,3-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸／メタクリル酸）、ポリ（ α -ヒドロキシアクリル酸／ α -3,3,3-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸／アクリル酸）である。

ル酸/ α -**3,3,3**-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,3**-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,3**-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/アクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -ヘキサフルオロイソプロピルオキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -ヘキサフルオロイソプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -ヘキサフルオロイソプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -ヘキサフルオロイソプロピルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -ヘキサフルオロイソプロピルオキシメチルアクリル酸/アクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/アクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,3**-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,3**-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,3**-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,3**-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/アクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,3**-トリフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**2,2,3,3,3**-ペンタフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**2,2,3,3,3**-ペンタフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**2,2,3,3,3**-ペンタフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/ α -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**2,2,3,3,3**-ペンタフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**2,2,3,3,3**-ペンタフルオロプロピルオキシメチルアクリル酸/アクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,4,4,4**-ペンタフルオロブチルオキシメチルアクリル酸)、ポリ

(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,4,4,4**-ペンタフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,4,4,4**-ペンタフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,4,4,4**-ペンタフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/アクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**3,3,4,4,4**-ペンタフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/ α -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**4,4,4**-トリフルオロブチルオキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**4,4,4**-トリフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**4,4,4**-トリフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/ α -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**4,4,4**-トリフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -**4,4,4**-トリフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/アクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロブチルオキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/ α -トリフルオロメチルアクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)、ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -パーフルオロブチルオキシメチルアクリル酸/アクリル酸)等が挙げられるが勿論これ等に限定されるものではない。

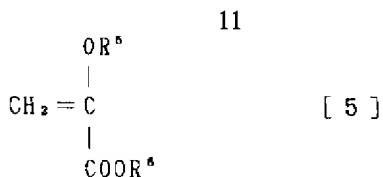
【0030】本発明の一般式〔1〕で示されるポリマーは、特に反射防止膜材料として使用する場合には、一般式〔1〕に於けるフッ素原子を含む官能基に起因して反射防止膜の屈折率を理想の値に近づけられるので定在波の影響を低減出来ると同時に分子内に有する水酸基やカルボキシル基に起因して水溶性を有し、且つ適度な酸性度を保持している。このため成膜制御を目的とした界面活性剤を必要に応じて添加するだけでよく、従来の反射防止膜材料が引き起こす種々の問題、特にレジストパターン表層の丸みや素子製造装置類への負荷(例えば錆の発生で製品不良が発生する。)等を克服出来る点で極めて有利である。

【0031】本発明に係る一般式〔1〕で示されるポリマーは、例えば下記に示される方法により容易に得る事が出来る。

【0032】即ち、先ず、一般式〔5〕

【0033】

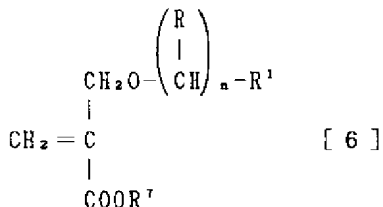
【化6】



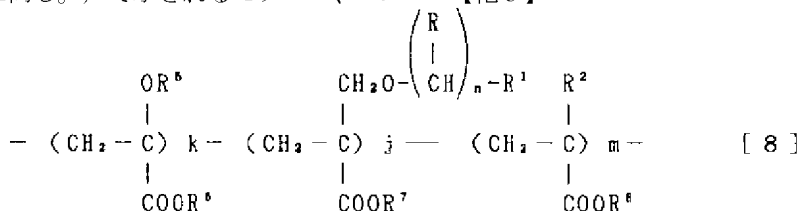
【0034】(式中、 R^5 はアルキル基又はアシル基を表し、 R^6 は低級アルキル基を表す。)で示されるモノマーと、任意の量の一般式[6]

【0035】

【化7】



【0036】(式中、 R^7 は低級アルキル基を表し、 R 、 R^1 及び n は前記に同じ。)で示されるモノマー、



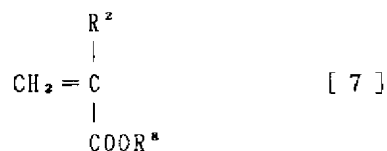
【0040】(式中、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 k 、 j 及び m は前記に同じ。)で示されるコポリマーを得ることができる。

【0041】一般式[5]及び[8]に於いて、 R^5 で示されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でも何れにても良く、低級アルキル基、例えば炭素数1~6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アシル基としては、カルボン酸由来の例えば炭素数1~7のアシル基が好ましく、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。一般式[5]、[6]、[7]及び[8]に於いて、 R^6 、 R^7 及び R^8 で示される低級アルキル基としては、夫々独立して、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でも何れにても良く、例えば炭素数1~6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

*更に要すれば一般式[7]

【0037】

【化8】



【0038】(式中、 R^8 は低級アルキル基を表し、 R^2 は前記に同じ。)で示されるモノマーとを、適当な有機溶媒中、不活性ガス気流中で、(i)触媒量のラジカル重合開始剤、更に要すれば連鎖移動剤の存在下、20~150℃で0.5~20時間重合反応させるか、又は(ii)リビングアニオン重合開始剤の存在下、-78~0℃で0.5~20時間重合反応させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行うことにより、一般式[8]

【0039】

【化9】

30

40

50

【0042】該製造法に於いて用いられるラジカル重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ビス(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ*tert*-ブチルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等の過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。また、リビングアニオン重合開始剤としては、例えば n -ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ナフタレンナトリウム、ナフタレンカリウム、クミルカリウム等が挙げられる。尚、リビングアニオン重合開始剤を用いた場合には、一般式[8]で示されるコポリマーは単分散コポリマーとして得ることができる。

【0043】必要に応じて添加される連鎖移動剤としては、例えばラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸ブチル等が挙げられる。

【0044】反応に用いられる有機溶媒としては、どちらの場合も例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シク

13

ロヘキサン等の炭化水素類、例えば酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、例えばエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン等のエーテル類、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が挙げられるが、重合開始剤としてアゾ系重合開始剤或いは過氧化物系重合開始剤を用いた場合には、上記した如き有機溶媒の他に、例えばエタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類を用いることも可能である。尚、これら有機溶媒は乾燥したものをを用いることが好ましい。

【0045】不活性ガスとしては、例えば窒素ガス、アルゴンガス等が挙げられる。

【0046】次いで、上記一般式〔8〕で示されるコポリマーを、適当な溶媒中、アルカリ性物質の存在下、0～100℃で0.5～20時間撹拌反応させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行うことにより上記一般式〔1〕で示される本発明のポリマーを得ることができる。

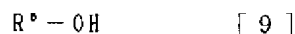
【0047】反応溶媒としては、水、例えばエタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類等が挙げられる。

【0048】また、アルカリ性物質としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物類、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウムヒドロキシド類等が挙げられる。

【0049】出発原料の上記一般式〔5〕で示されるモノマーは、例えば下記の如くして製造したものを用いれば良い。即ち、先ず、市販のピルビン酸と、任意の量の一般式〔9〕

【0050】

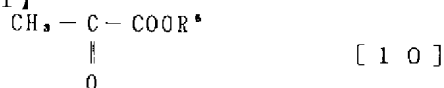
【化10】



【0051】（式中、 R^6 は前記に同じ。）で示されるアルコール化合物とを、触媒量の例えば硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、塩酸、シュウ酸等の酸の存在下、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等の有機溶媒中或いは無溶媒で、50～150℃で0.5～20時間反応させる。反応後はこの分野に於いて通常行われる常法に従って後処理を行うことにより、一般式〔10〕

【0052】

【化11】



【0053】（式中、 R^6 は前記に同じ。）で示される

14

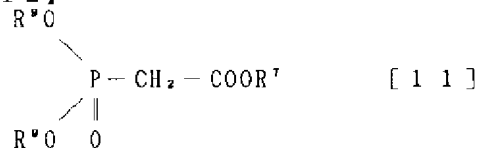
ピルビン酸エステルを得ることができる。

【0054】次いで、上記の如くして得られたピルビン酸エステルと、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、或いは塩化アセチル、臭化アセチル、塩化プロパノイル、塩化ベンゾイル等の酸ハロゲン化物とを、無触媒或いは触媒量の例えばp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等の存在下、例えばベンゼン、トルエン、n-ヘキサン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、シクロヘキサン等の溶媒中、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、γ-コリジン等の塩基性物質の共存下、30～150℃で1～20時間反応させる。反応後はこの分野に於いて通常行われる常法に従って後処理を行うことにより、上記一般式〔5〕で示されるモノマーを得ることができる。

【0055】また、上記一般式〔6〕で示されるモノマーは、一般式〔11〕

【0056】

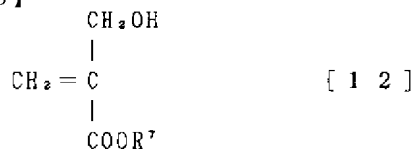
【化12】



【0057】（式中、 R^9 は低級アルキル基を表し、 R^7 は前記に同じ。）で示されるホスフォノ酢酸トリアルキルと、任意の量のホルムアルデヒドとを、例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、ピペリジン等の塩基性物質の存在下、例えば水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、アセトン等の溶媒中、0～85℃で0.5～20時間撹拌反応させる。反応後はこの分野に於いて通常行われる常法に従って後処理を行うことにより、一般式〔12〕

【0058】

【化13】



【0059】（式中、 R^7 は前記に同じ。）で示されるα-ヒドロキシメチルアクリル酸エステルを得ることができる。

【0060】次いで、上記の如くして得たα-ヒドロキシメチルアクリル酸エステルと、任意の量の、例えば塩化チオニル、臭化チオニル、三塩化リン、三臭化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン等のハロゲン化剤とを、無溶媒又は例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ベンゼン、トルエン、n-ヘキサン、塩化メチレ

10

20

30

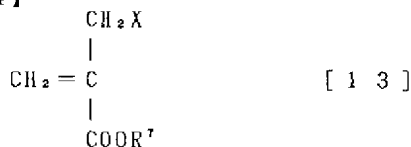
40

50

ン、1,2-ジクロロエタン等の溶媒中、0～120℃で0.5～20時間反応させる。反応後はこの分野に於いて通常行われる常法に従って後処理を行うことにより、一般式〔13〕

【0061】

【化14】



【0062】（式中、Xはハロゲン原子を表し、R⁷は前記に同じ。）で示されるα-クロルメチルアクリル酸エステルを得ることができる。

【0063】一般式〔13〕に於いて、Xで示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、沃素等が挙げられる。

【0064】更に、α-クロルメチルアクリル酸エステルと、任意の量の一般式〔14〕

【0065】

【化16】

【0066】（式中、R³及びR⁴は前記に同じ。）で示されるアルコール化合物とを、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン等の塩基性物質の存在下、例えばベンゼン、トルエン、酢酸エチル、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、塩化メチレン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の溶媒中、0～100℃で0.5～20時間反応させる。反応後はこの分野に於いて通常行われる常法に従って後処理を行うことにより、上記一般式〔6〕で示されるモノマーを得ることができる。

【0067】更に、上記一般式〔7〕で示されるモノマーは、市販品のアクリル酸及びそのエステル、メタクリル酸及びそのエステル、α-トリフルオロメチルアクリル酸エステル又は上記一般式〔12〕で示されるα-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル等が使用される。

【0068】本発明に係る、一般式〔1〕で示されるポリマーの分子量としては、特に制約はないが、例えばこれを反射防止膜材料のバインダーとして使用する場合には、好ましい範囲としてはポリスチレンを標準とするGPC（ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ）測定法により求めた分子量が重量平均分子量として1,000～50,000程度、より好ましくは1,000～30,000程度であり、重量平均分子量と数平均分子量との比率

（分散度）は通常1～3であるが、より均等に成膜出来る1～2の範囲がより好ましい。

【0069】本発明の反射防止膜材料は、主として上記一般式〔1〕で示される水溶性ポリマーと溶剤とから構成されるが、該目的の効果が損なわれない限り、必要に

応じて各種添加剤を使用する事が出来る。添加剤としては、例えば上記一般式〔1〕で示されるポリマー以外の水溶性ポリマー、アルカリ可溶性ポリマー、界面活性剤等が挙げられる。

【0070】本発明に係る添加剤として用いられる上記一般式〔1〕で示されるポリマー以外の水溶性ポリマー及びアルカリ可溶性ポリマーとしては、添加する事により反射防止膜材料の水溶性を向上させ得、アルカリ現像液に対する溶解速度を高め得るもので、その具体例としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）、ポリエチレングリコール、スチレン／無水マレイン酸コポリマー及び／又はその加水分解物等が挙げられるが勿論これ等に限定されるものではない。これ等該水溶性ポリマー及びアルカリ可溶性ポリマーは、夫々単独で用いても、2種以上適宜組み合わせ用いても何れにても良く、また、その使用量（2種以上はその合計量）としては、本発明の水溶性ポリマー100重量部に対して通常20重量部以下であり、好ましくは10重量部以下である。

【0071】界面活性剤としては、反射防止膜材料の塗布性能、ストリーション、濡れ性の改善を目的として使用されるもので、反射防止膜の屈折率を下げる効果があり、塗布性能が良く、また、素子製造装置類を腐食しないものであれば何れの界面活性剤も使用可能であるが、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤類が通常好ましく用いられ、中でもフッ素含有ノニオン系界面活性剤がより好ましく用いられる。そのような市販のフッ素含有ノニオン系界面活性剤としては、例えばフロラード（商品名、住友スリーエム品）、サーフロン（商品名、旭硝子品）、ユニダイン（商品名、ダイキン工業品）、メガファック（商品名、大日本インキ品）、エフトップ（商品名、トーケムプロダクツ品）等が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。また、上記した如きノニオン系界面活性剤以外の各種界面活性剤類、即ち、カチオン系界面活性剤類、フッ素含有カチオン系界面活性剤類、アニオン系界面活性剤類、フッ素含有アニオン系界面活性剤類等も上記した如き要件を備えているものであれば当然使用可能である。これ等界面活性剤は、夫々単独で用いても、2種以上適宜組み合わせ用いても何れにても良く、また、その使用量としては、本発明の水溶性ポリマー100重量部に対して、通常100重量部以下であり、50重量部以下が好ましく、25重量部以下が特に好ましい。

【0072】本発明の反射防止膜材料に於いて用いられる溶剤としては、反射防止膜材料は下層膜（レジスト

膜)とその界面で混合しない事が特に重要であるため通常レジスト膜を溶解しない溶剤として、水が好ましく用いられるが、添加剤として、例えばフッ素系界面活性剤等を用いる場合にはその溶解性を向上させる目的で主溶剤である水に、例えばエタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類を混合して用いることも可能である。これらアルコール類の使用割合は、下層のレジスト膜とその界面で混合しない20重量%以下が望ましい。これ等溶剤の総使用量は本発明のポリマー及びその他の添加物の合計を1重量部とすると、2~199重量部であるが、4~100重量部がより好ましい。

【0073】本発明のパターン形成方法に於いて、レジストパターンを形成する際に使用されるレジスト剤としては、特に限定されるものではなく、レジスト剤の使用目的に応じて適宜選択出来る。これ等レジスト剤としては、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド誘導体から構成される溶解阻害ポジ型レジスト剤、アルカリ可溶性ポリマーと架橋剤とから構成される溶解阻害ネガ型レジスト剤、ポリビニルフェノール系アルカリ難溶性ポリマーと酸発生剤とから成る化学増幅ポジ型レジスト剤、アルカリ可溶性ポリマーと架橋剤及び酸発生剤とから成る化学増幅ネガ型レジスト剤等が挙げられる。

【0074】本発明の反射防止膜材料を使用してレジストパターンを形成するには、例えば以下の如くして行えば良い。即ち、例えば化学増幅ポジ型レジスト剤を例えばシリコンウェハー等の半導体基板上に厚さが0.5~2.0 μ m程度となる様に塗布し、これをオープン中で70~130℃、10~30分間、若しくはホットプレート上で70~130℃、1~2分間ブリベークしてレジスト膜を形成し、このレジスト膜上に本発明の反射防止膜材料を厚さが30~1000オングストローム程度となる様に塗布する。この場合、反射防止膜の厚さが $\lambda/4n$ (λ は放射線の波長を表し、 n は反射防止膜の屈折率を表す。)の奇数倍に近い程、レジスト膜表層の界面部での反射防止の効果が大きい。また、本発明の反射防止膜材料はレジスト膜と混和しないので現像時、レジストパターン形状を損なう事は全くない。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、例えば400nm以下の紫外線、遠紫外線、電子線又はシンクロトロン等のX線等の放射線を選択的に照射した後、ホットプレート上で70~150℃、1~2分間ベークする。更に、0.1~5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等の現像液を用い、0.5~3分程度、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像し、水洗すれば、基板上に所望のレジストパターンが形成される。この場合、本発明の反射防止膜はアルカリ現像液に容易に溶解するので現像時に露光部のレジスト膜と共に完全に除去される。従って、現像前に剥離

処理する工程を必要としないので工程の簡略化が出来る。

【0075】本発明に係るレジストパターンを形成する際に用いられる現像液としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ化合物類等を含む水溶液が挙げられ、その濃度は0.1~5重量%である。又、これ等の現像液に、例えばメタノールやエタノール等の水溶性アルコール類、界面活性剤を必要に応じて添加出来る。

【0076】以下に実施例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。尚、実施例及び比較例で使用されるレジスト用のポリマー及び酸発生剤については、例えば特開平4-211258号公報(米国特許第5,350,660号、欧州公開特許第0,440,374号)、特開平4-210960号公報(米国特許第5,216,135号、欧州特許第0,440,375号)、特開平5-249682号公報(米国特許第5,468,589号;欧州公開特許第0,520,642号)等に記載の方法で合成した。

【0077】

【実施例】

参考例1. α -アセチルオキシアクリル酸メチルの合成
 ビルビン酸メチル 102.1g (1モル) を無水酢酸 204.2g (2モル) に溶解し、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム 5.0g (20ミリモル) を添加した後、100~110℃で7時間攪拌反応させた。次いで11時間攪拌還流させた。反応終了後、反応液を水5L中に注入し、油状物をエチルエーテルで抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を濃縮し、残渣を減圧蒸留して、bp. 65~68℃/11mmHg留分の目的とする α -アセチルオキシアクリル酸メチル 50.0gの無色油状物を得た。
¹H NMR δ ppm (CDCl₃) : 2.24 (3H, s, CH₃CO), 3.81 (3H, s, COOCH₃), 5.48及び6.05 (各 1H, d, J=1.46Hz, CH₂=C-)。

【0078】参考例2. α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチルの合成 (1) α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチルの合成
 ホスフォノ酢酸トリエチル 179.2g (0.8モル) 及び37%ホルムアルデヒド水溶液 284.7g (3.5モル) を水 60ml に懸濁し、これに炭酸カリウム 192g を水 210ml に溶解した溶液を30℃以下で滴下し、30±2℃で3時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液 300L を注入し、エチルエーテル (100L×3) で抽出した。有機層を分取し、水 (100L) で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を濃縮し、得られた油状物残渣 91g を減圧蒸留して、bp. 89~95℃/10mmHg留分の目的とする α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル 70.0gの無色油状物を得た。

19

$^1\text{H NMR}$ δ ppm (CDCl_3) : 1.31 (3H, t, $J=7\text{Hz}$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2.77 (1H, brs, OH), 4.24 (2H, q, $J=7\text{Hz}$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.32 (2H, brs, CH_2OH), 5.85及び6.26 (各 1H, s, $\text{CH}_2=\text{C}-$)。

IR λcm^{-1} (KBr錠) : 3542 (OH), 1731 (COO)。

【0079】(2) α -クロルメチルアクリル酸エチルの合成

上記(1)で得た α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル 69 g (0.53モル)に窒素気流下、塩化チオニル 69.3 g (0.58モル)を 10°C 以下で滴下した。次いで攪拌しながら加温し、還流下で2時間攪拌反応させた。反応終了後、溶媒を濃縮し、残渣の微黄色油状物 70 gを減圧蒸留して、bp. $80\sim 85^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$ 留分の目的とする α -クロルメチルアクリル酸エチル 65.5 gの無色油状物を得た。

$^1\text{H NMR}$ δ ppm (CDCl_3) : 1.37 (3H, t, $J=7\text{Hz}$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.31 (2H, q, $J=7\text{Hz}$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.34 (2H, s, CH_2Cl), 6.02及び6.42 (各 1H, s, $\text{CH}_2=\text{C}-$)。

IR λcm^{-1} (KBr錠) : 1724 (COO)。

【0080】(3) α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチルの合成

95%2,2,2-トリフルオロエタノール 46.6 g (0.44モル)、テトラヒドロフラン 266ml及びトリエチルアミン 44.8 gを混合し、 30°C 以下で上記(2)で得た α -クロルメチルアクリル酸エチル 63.3 g (0.43モル)を滴下した後、 $55\sim 60^\circ\text{C}$ で4時間攪拌反応させた。反応終了後、 25°C に冷却し、析出物を濾別し、濾液を濃縮した。残渣を塩化メチレン 100mlに溶解し、水 100mlで1回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を濃縮し、残渣の褐色油状物 86 gを減圧蒸留して、bp. $70\sim 75^\circ\text{C}/15\sim 17\text{mmHg}$ 留分の目的とする α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル 65.5 gの無色油状物を得た。

$^1\text{H NMR}$ δ ppm (CDCl_3) : 1.31 (3H, t, $J=7\text{Hz}$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.89 (2H, q, $J=8.5\text{Hz}$, OCH_2CF_3), 4.24 (2H, q, $J=7\text{Hz}$, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.36 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.89及び6.36 (各 1H, s, $\text{CH}_2=\text{C}-$)。

IR λcm^{-1} (KBr錠) : 1716 (COO)。

【0081】実施例1. ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸)の合成

(1) ポリ(α -アセチルオキシアクリル酸メチル/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル)の合成

参考例1で得た α -アセチルオキシアクリル酸メチル 8.2 g (56.9ミリモル)、参考例2の(3)で得た α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル 2.0 g (9.4ミリモル)及びトルエン 35mlを混合し、窒素気流中、 85°C に加温し、触媒量のV-601 [2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)和光純薬工業(株)商

20

品名。]のトルエン (10ml)溶液を 85°C で滴下した後、同温度で5時間重合反応させた。反応終了後、 25°C に冷却し、反応液をイソプロパノール/ n -ヘキサン混液 (100ml/400ml)中に注入した後、析出物を濾取し、減圧乾燥して目的とするポリ(α -アセチルオキシアクリル酸メチル/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル) 8.4 gの白色粉末晶を得た。得られたポリマーの α -アセチルオキシアクリル酸メチル単位と α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル単位の構成比率は $^1\text{H NMR}$ 測定から約85:15であった。又、ポリスチレンを標準としたGPC (ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ)測定から重量平均分子量(M_w)は約6,600、重量平均分子量と数平均分子量との比率(分散度: M_w/M_n)は1.90であった。

$^1\text{H NMR}$ δ ppm ($\text{DMSO}-d_6$) : 0.94~1.39 (m, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}-\times 2$), 1.74~2.26 (brs, OCOCH_3), 2.63~4.27 (m, OCH_2CF_3 , OCOCH_3 , $-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$)。

【0082】(2) ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸)の合成

上記(1)で得たポリ(α -アセチルオキシアクリル酸メチル/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル) 7.8 g, エタノール 30ml及び水 30mlを混合し、これに15%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 60 gを注入した後、 75°C で4時間攪拌反応させた。反応終了後、溶媒を留去し、残渣をイオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B) 250 gを充填したカラム中を通した後、溶出液を減圧濃縮し、残渣の粘稠油状物を減圧乾燥して目的とするポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸) 4.5 gの白色粉末晶を得た。得られたポリマーの α -ヒドロキシアクリル酸単位と α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸単位の構成比率は $^1\text{H NMR}$ 測定より約85:15であった。 M_w 約4,300, $M_w/M_n=1.83$ (GPC法:ポリスチレン標準)。

$^1\text{H NMR}$ δ ppm ($\text{DMSO}-d_6$) : 0.81~1.32 (m, $-\text{CH}_2-\text{C}-\times 2$), 1.54~4.32 (m, $\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{COOH}\times 2$, OH)。

【0083】実施例2. ポリ(α -ヒドロキシアクリル酸/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)の合成

(1) ポリ(α -アセチルオキシアクリル酸メチル/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル/ α -ヒドロキシメチルアクリル酸)の合成

参考例1で得た α -アセチルオキシアクリル酸メチル 5.7 g (39.5モル)、参考例2の(3)で得た α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル 2.6 g (12.3モル)及び参考例2の(1)で得た α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル 1.3 g (10.0モル)及びイソプロパノール 40mlを混合し、窒素気流中、 70°C に加温して触媒量のV-65 [2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロ

21

ニトリル)。和光純薬工業(株)商品名。]を滴下し、70～75℃で4時間撹拌反応させた。反応終了後、反応液を25℃に冷却し、n-ヘキサン 500mlに注入した後、析出物を濾取し、減圧乾燥して目的とするポリ(α-アセチルオキシアクリル酸メチル/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル/α-ヒドロキシメチルアクリル酸エチル) 8.8gの微黄色粉末品を得た。得られたポリマーのα-アセチルオキシアクリル酸メチル単位とα-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル単位及びα-ヒドロキシメチルアクリル酸エチル単位の構成比率は¹HNMR測定より約13:4:3であった。Mw 約7,800、Mw/Mn=1.75 (GPC法:ポリスチレン標準)。

【0084】(2)ポリ(α-ヒドロキシアクリル酸メチル/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル/α-ヒドロキシメチルアクリル酸)の合成

上記(1)で得たポリ(α-アセチルオキシアクリル酸メチル/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル/α-ヒドロキシメチルアクリル酸エチル) 8.5gを用いて実施例1の(2)と同様に反応及び後処理を行い、目的とするポリ(α-ヒドロキシアクリル酸/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸/α-ヒドロキシメチルアクリル酸) 4.8gの微褐色カラメル状品を得た。得られたポリマーのα-ヒドロキシアクリル酸単位とα-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸単位とα-ヒドロキシメチルアクリル酸単位の構成比率は¹HNMR測定から約13:4:3であった。Mw 約5,000、Mw/Mn=1.75 (GPC法:ポリスチレン標準)。

【0085】実施例3. ポリ(α-ヒドロキシアクリル酸/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)の合成

(1)ポリ(α-アセチルオキシアクリル酸メチル/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル)

[組成A]

ポリ(α-ヒドロキシアクリル酸/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸)	[実施例1のポリマー]	2.5 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤: ユニダイン DS-401	(ダイキン工業(株)、商品名)	0.2 g
水		97.3 g

【0088】

[組成X]

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	6.0 g
ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン	0.3 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	23.7 g

【0089】上記組成Xから成る化学増幅ボジ型レジスト材料を、11枚のシリコンウェハー上に夫々回転数を変えて回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレート上でプリバークして0.89～1.01 μmの範囲のレジスト膜厚を有

22

*ル/メタクリル酸メチル)の合成

参考例1で得たポリ(α-アセチルオキシアクリル酸メチル) 9.4 g (65.2ミリモル)、参考例2の(3)で得たα-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル 5.3 g (25.0ミリモル)、メタクリル酸メチル 1.0 g (10.0ミリモル)及び1,4-ジオキサン 40mlを混合し、触媒量のV-601を用いて実施例1の(1)と同様に重合反応及び後処理を行い目的とするポリ(α-アセチルオキシアクリル酸メチル/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル/メタクリル酸メチル) 13.3gの微褐色カラメル状品を得た。得られたポリマーのα-アセチルオキシアクリル酸メチル単位とα-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル単位及びメタクリル酸メチル単位の構成比率は¹HNMR測定より約13:5:2であった。Mw 約5,200、Mw/Mn=1.78 (GPC法:ポリスチレン標準)。

【0086】(2)ポリ(α-ヒドロキシアクリル酸/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸)の合成

20 上記(1)で得たポリ(α-アセチルオキシアクリル酸メチル/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸エチル/メタクリル酸メチル) 12.5gを用いて実施例1の(2)と同様に反応、後処理して目的とするポリ(α-ヒドロキシアクリル酸/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸/メタクリル酸) 6.7gの微褐色カラメル状品を得た。得られたポリマーのα-ヒドロキシアクリル酸単位とα-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸単位及びメタクリル酸単位の構成比率は¹HNMR測定より約13:5:2であった。

30 ポリスチレンを標準としてGPC測定した結果、重量平均分子量は約3,300であり、分散度は1.70であった。

【0087】実施例4. 下記の組成Aから成る本発明の反射防止膜材料及び下記の組成Xから成る化学増幅ボジ型レジスト材料を夫々調製した。

するシリコンウェハーを得た。次いで各シリコンウェハーの異なった厚みのレジスト膜上に上記組成Aから成る反射防止膜材料を回転塗布し、約450オングストロームの膜厚の反射防止膜を形成させた。更にKrFエキシマ

23

レーザステッパー (NA 0.55) を用いて 248.4nm の KrF エキシマレーザ光をマスクを介して選択的に露光した後、100℃、90秒間ホットプレート上でポストバークし、アルカリ現像液 (2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) で60秒間現像し、次いで水洗することにより、レジストパターンを形成した。

【0090】前記の各シリコンウェハー上に同一露光量で形成された0.30μmのラインアンドスペースパターンの寸法を走査型電子顕微鏡で測定した。実測したライン寸法とレジスト膜厚との関係 (定在波曲線) について図1に示す。寸法変動の最大値は約0.03μmと実用範囲内であった。

【0091】比較例1. 本発明の反射防止膜材料を使用*

[組成Y]

ポリ (p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	6.0 g
ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン	0.3 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	23.7 g

【0094】図3を用いて実施例4に記載の組成Aから成る本発明の反射防止膜材料及び上記組成Yから成る化学増幅ポジ型レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法を説明する。半導体等基板1に前記組成Yから成る化学増幅ポジ型レジスト材料2を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレート上でプリバーク後、1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を得た (図3a)。次にレジスト膜上に前記組成Aから成る反射防止膜材料3を回転塗布して約450オングストローム膜厚の反射防止膜を得た (図3b)。次いで、KrFエキシマレーザステッパー (NA 0.55) を用いて 248.4nm の KrF エキシマレーザ光4をマスク5を介して選択的に露光した (図3c)。そして※

[組成B]

ポリビニルピロリドン	1.2 g
パーフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム塩	3.5 g
イソプロパノール	2.7 g
水	92.6 g

【0096】実施例5に記載の組成Yから成る化学増幅ポジ型レジスト材料及び上記組成Bから成る反射防止膜材料を用いて実施例5と同様にしてレジストパターンの形成を行い、24mJ/cm²の露光量で0.22μm L/Sのポジ型パターンを形成したが断面形状は図5に示される様にレジスト膜表層が丸くなり、形状不良であった。又、未露光部の膜減りも250~300オングストロームと大きかった。

★

[組成C]

ポリ (α-ヒドロキシアクリル酸/α-2,2,2-トリフルオロエチルオキシメチルアクリル酸/α-ヒドロキシメチルアクリル酸)

[実施例2のポリマー]	2.8 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤: ユニダイン DS-401	0.2 g
水	97.0 g

【0099】

[組成Z]

24

* せず、それ以外は、実施例4と同様に実施してレジストパターンを形成し、ライン寸法を測定した。実測したライン寸法とレジスト膜厚との関係を図2に示す。この場合、寸法変動の最大値は約0.10μmであり、定在波の影響が大き過ぎ、実用化は難しい。

【0092】実施例4及び比較例1から明らかな如く、本発明の反射防止膜材料を利用するとレジスト膜内の多重反射が抑制され、定在波の影響が低減された。その結果、反射防止膜材料を使用しない場合、大き過ぎるために実用化の妨げとなっていた実効感度の変動差は小さくなり実用化許容範囲になった。

【0093】実施例5. 下記の組成Yから成る化学増幅ポジ型レジスト材料を調製した。

※ 100℃、90秒間ホットプレートでポストバーク後、アルカリ現像液 (2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液) で60秒間現像し、次いで水洗することにより、反射防止膜及びレジスト膜の露光部を溶解除去し、ポジ型パターン2aを得た (図3d)。得られたポジ型パターンは0.20μmラインアンドスペース (L/S) の解像性能を有しており、断面形状は走査型電子顕微鏡観察から矩形の良好な形状であった。又、この時の露光量は24mJ/cm²であった。更に未露光部の膜減りは100オングストローム以下であった。

【0095】比較例2. 下記の組成Bから成る比較用の反射防止膜材料を調製した。

★ 【0097】実施例5及び比較例2から明らかな如く、本発明の反射防止膜材料を使用すると、既存のそれを使用した場合に比して形状が矩形と良好であり、未露光部の膜減り量も小さく、課題が改善されている。

【0098】実施例6. 下記の組成Cから成る本発明の反射防止膜材料及び下記の組成Zから成る化学増幅ポジ型レジスト材料を調製した。

25

ポリ (p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)
 ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタン
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0100】上記組成Cから成る反射防止膜材料及び組成Zから成る化学増幅ポジ型レジスト材料を用いて実施例2と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 25 mJ/cm^2 の露光量で $0.30 \mu\text{m L/S}$ の矩形のポジ型パターンが形成された。又、露光から3時間放置してポストバークし、現像した処、 $0.30 \mu\text{m L/S}$ の矩形のポジ型パターンを解像した。

【0101】比較例3。本発明の反射防止膜材料を使用せず、それ以外は、実施例6と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 25 mJ/cm^2 の露光量で $0.30 \mu\text{m L/S}$ のポジ型パターンが形成された。しかしながら、露光から15分放置してポストバークした処、得られたパター*

[組成D]

ポリ (α -ヒドロキシアクリル酸/ α -2,2,2-トリフルオロエチルオキシ
 メチルアクリル酸/メタクリル酸)

[実施例3のポリマー] 2.5 g

フッ素含有ノニオン系界面活性剤：サーフロン S-145

(旭硝子(株)、商品名) 0.3 g

イソプロパノール

2.0 g

水

95.2 g

【0104】上記の組成Dから成る反射防止膜材料及び実施例5に記載の組成Yから成る化学増幅ポジ型レジスト材料を用いて実施例5と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 22 mJ/cm^2 の露光量で $0.20 \mu\text{m L/S}$ の矩形の良好な形状が解像された。又、組成Dから成る反射※

[組成E]

ポリビニルアルコール

2.0 g

パーフルオロオクタンスルホン酸

2.5 g

水

95.5 g

【0106】上記の組成Eから成る反射防止膜材料及び実施例5に記載の組成Yから成る化学増幅ポジ型レジスト材料を用いて実施例5と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 22 mJ/cm^2 の露光量で $0.20 \mu\text{m L/S}$ のパターンが解像されたが断面形状はパターン上部に丸みがあり、不良であった。又、組成Eから成る反射防止膜材料に鉄ニッケル合金の金属片を実施例7と同一条件で接触させた処、明らかに錆の発生が認められた。

【0107】実施例7及び比較例4から明らかな如く、本発明の反射防止膜材料を使用すると、既存のそれを使用した場合に比して、パターン形状が矩形で良好である。又、金属と接触しても錆や腐食が認められず、半導体素子作製用の各種装置類を傷める不安がない等の点でも既存の材料に比較して改善されている。

【0108】

【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明のポリマーは分子内にフッ素原子を有しているにも拘らず水溶性で、且つアルカリ現像液に溶解し易い性質を有

26

6.0 g

0.3 g

23.7 g

* NはT-Shapeになり形状不良であった。又、露光から30分放置後ポストバークした場合には全くパターンは形成出来なかった。

【0102】実施例6と比較例3とから明らかな如く、本発明の表面反射防止膜材料を使用すると、化学増幅型レジスト材料に特有なリソグラフィ工程に於ける塩基性物質や水分等の雰囲気起因して、露光から加熱処理(ポストバーク)迄の放置時間経過と共に形状変化や寸法変動が発生する、所謂PEDの問題も克服された。

【0103】実施例7。下記の組成Dから成る本発明の反射防止膜材料を調製した。

※ 防止膜材料に鉄ニッケル合金の金属片を $25 \pm 2^\circ\text{C}$ の条件下で3ヶ月間接触しても金属片に錆等の腐食は認められなかった。

【0105】比較例4。下記の組成Eから成る比較用の反射防止膜材料を調製した。

する。また、これ等ポリマーを使用する本発明の反射防止膜材料は水溶性であり、且つ弱酸性の組成物であるため、1) レジスト膜とその界面で混和しない、2) リソグラフィ工程での塩基性物質や水分の影響を受けないので感度変化やPEDの問題が改善される、3) 現像時に露光部のレジスト膜とともに除去出来るので操作が煩雑でない、4) 定在波の影響を抑制又は低減出来る、等の利点を有し、更には最近のパーフルオロアルキルスルホン酸やパーフルオロアルキルカルボン酸又はそれ等の塩類を利用する技術と比較しても、得られたパターン形状が矩形である、素子製造装置に使用される金属を腐食しない等の利点が特記される。従って本発明は、例えば半導体産業等に於ける微細パターンの形成に大きな価値を有するものである。

【0109】

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、実施例4で得られたライン寸法実測値と膜厚との関係を示す(定在波の影響が抑制された)

グラフである。

【図2】 図2は、比較例1で得られたライン寸法実測値と膜厚との関係を示す（定在波の影響が大きい）グラフである。

【図3】 図3は、実施例6で得られたパターン形成方法の工程断面図である。

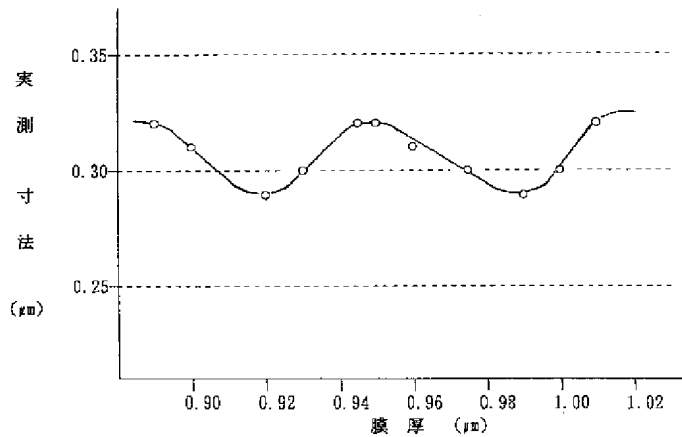
【図4】 図4は、実施例5、実施例6及び実施例7で観察された矩形の良好なパターン形状である。

【図5】 図5は、比較例2及び比較例4で観察された表層が丸く不良なパターン形状である。

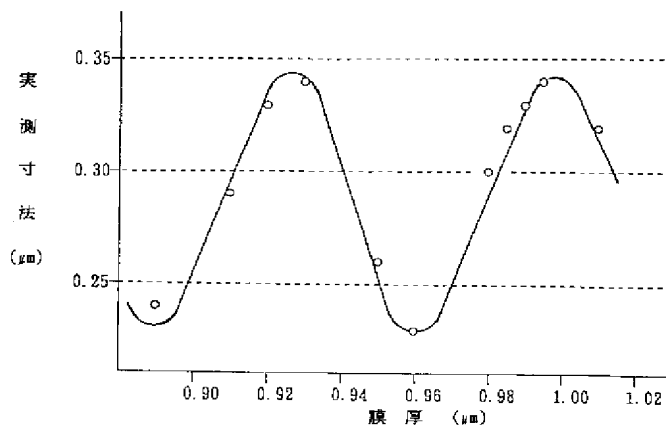
【図6】 図6は、比較例3の露光から加熱処理迄の間の時間経過と共に発生する寸法変動（Post Exposure Delay：以下、PEDと略称する）、15分の場合に観察された不良なパターン形状（T-Shape）である。 *

10

【図1】



【図2】



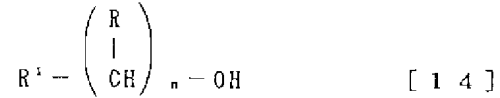
* 【図7】 図7は、比較例3のPED、30分の場合に観察されたパターン形成不可の断面図である。

【0110】

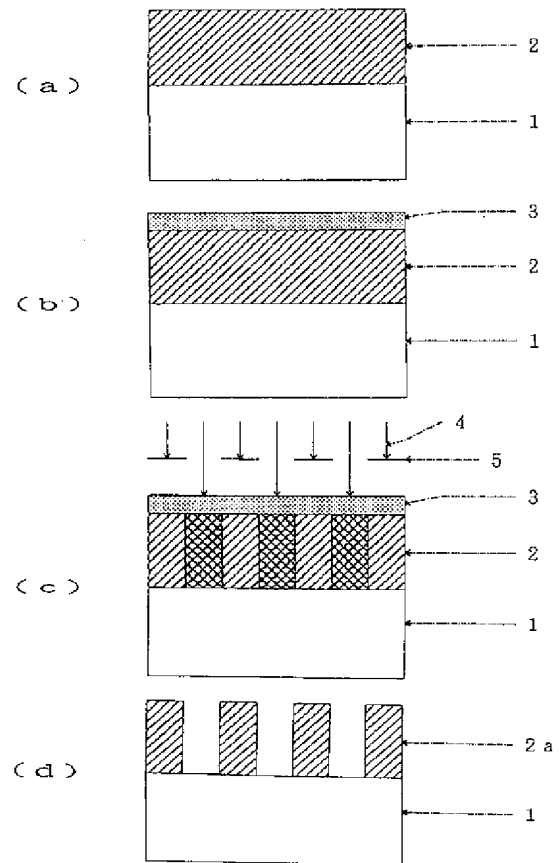
【符号の説明】

1・・・半導体基板、2・・・化学増幅ポジ型レジスト材料、3・・・本発明の反射防止膜材料、4・・・KrFエキシマレーザ光、5・・・マスク、2a・・・レジストパターン。

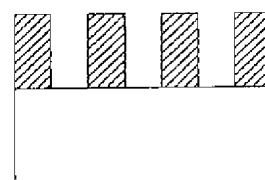
【化15】



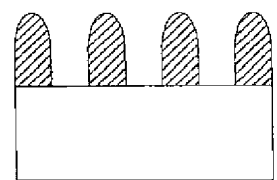
【図3】



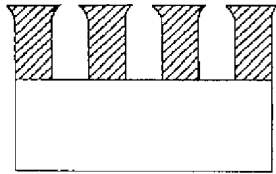
【図4】



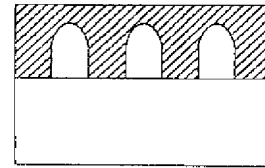
【図5】



【図 6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 5 月 2 7 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 7 1】界面活性剤としては、反射防止膜材料の塗布性能、ストリーション、濡れ性の改善を目的として使用されるもので、反射防止膜の屈折率を下げる効果があり、塗布性能が良く、また、素子製造装置類を腐食しないものであれば何れの界面活性剤も使用可能であるが、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤類が通常好ましく用いられ、中でもフッ素含有ノ

ニオン系界面活性剤がより好ましく用いられる。そのような市販のフッ素含有ノニオン系界面活性剤としては、例えばフロラード（商品名、住友スリーエム品）、サーフロン（商品名、旭硝子品）、ユニダイン（商品名、ダイキン工業品）、メガファック（商品名、大日本インキ品）、エフトップ（商品名、トーケムプロダクツ品）等が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。また、上記した如きノニオン系界面活性剤以外の各種界面活性剤類、即ち、カチオン系界面活性剤類、フッ素含有カチオン系界面活性剤類、アニオン系界面活性剤類、フッ素含有アニオン系界面活性剤類等も上記した如き要件を備えているものであれば当然使用可能である。これ等界面活性剤は、夫々単独で用いても、2 種以上適宜組み合わせ用いても何れにても良く、また、その使用量としては、本発明の水溶性ポリマー 1 0 0 重量部に対して、通常 0. 1 乃至 1 0 0 重量部 であり、0. 1 乃至 5 0 重量部 が好ましく、0. 1 乃至 2 5 重量部 が特に好ましい。